

8/4/1  
DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

IM- \*Image available\*  
AA- 98-548344/199847 |  
XR- <XRAM> C98-164309|  
XR- <XRPX> N98-427572|  
TI- Layer insulating film formation for semiconductor device manufacture -  
involves depositing plasma oxide film on silicon oxide film using mixed  
gas of silane, methylsilane and hydrogen peroxide solution, by CVD  
process|  
PA- MITSUBISHI ELECTRIC CORP (MITQ )|  
NC- 001|  
NP- 001|  
PN- JP 10242143 A 19980911 JP 9743696 A 19970227 H01L-021/316 199847 B  
|  
AN- <LOCAL> JP 9743696 A 19970227|  
AN- <PR> JP 9743696 A 19970227|  
LA- JP 10242143(11)|  
AB- <BASIC> JP 10242143 A  
The method involves arranging an Al wiring (2) on a silicon  
substrate (1). A plasma oxide film (3) is deposited on the Al wiring  
using mixed gas of a silane, methylsilane and hydrogen peroxide  
solution.  
A silicon oxide film (4) is deposited on the plasma oxide film (3),  
by plasma CVD process. Another plasma oxide film (5) is then formed on  
the silicon oxide film.  
ADVANTAGE - Reduces relative dielectric constant of insulating  
film. Improves self planarisation characteristics of insulating film.  
Dwg.1/18|  
DE- <TITLE TERMS> LAYER; INSULATE; FILM; FORMATION; SEMICONDUCTOR; DEVICE;  
MANUFACTURE; DEPOSIT; PLASMA; OXIDE; FILM; SILICON; OXIDE; FILM; MIX;  
GAS; SILANE; METHYL; SILANE; HYDROGEN; PEROXIDE; SOLUTION; CVD; PROCESS  
|  
DC- L03; U11|  
IC- <MAIN> H01L-021/316|  
IC- <ADDITIONAL> H01L-021/31; H01L-021/768|  
MC- <CPI> L04-C12A|  
MC- <EPI> U11-C05B7|  
FS- CPI; EPI||

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-242143

(43) 公開日 平成10年(1998)9月11日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/316  
21/31  
21/768

H 0 1 L 21/316  
21/31  
21/90

X  
B  
K

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平9-43696

(22) 出願日

平成9年(1997)2月27日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 松浦 正純

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

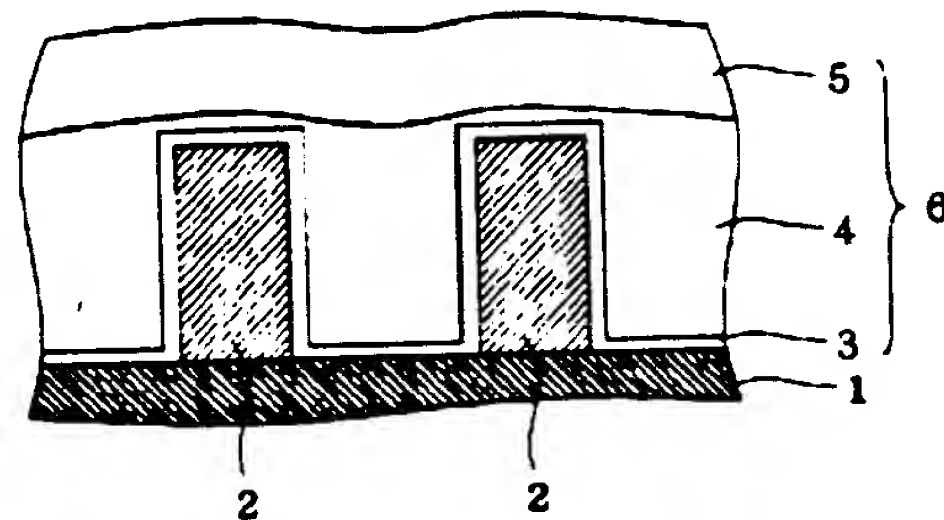
(74) 代理人 弁理士 吉田 茂明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 半導体装置、半導体装置の製造方法及び半導体装置の絶縁膜形成方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体装置の製造において絶縁膜の比誘電率の低下を図る。

【解決手段】 シリコン基板1にアルミ配線2を配置して、プラズマ酸化膜3を堆積する。その後、シランとメチルシランと過酸化水素水との混合ガスあるいはメチルシランと過酸化水素水との混合ガスを用いて、プラズマCVD法によりHMO膜4を堆積する。そのHMO膜4の上に、プラズマ酸化膜5を形成する。



5 : プラズマ酸化膜  
6 : 層間絶縁膜

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体装置の絶縁膜形成方法であって、炭化水素基と結合したシリコン原子を含むシラン系ガスと過酸化水素水の混合ガスまたは前記炭化水素基と結合したシリコン原子を含むシラン系ガスとシランと過酸化水素水の混合ガスを用いて化学気相成長法により絶縁膜を形成する、半導体装置の絶縁膜形成方法。

【請求項2】 前記炭化水素基はアルキル基であることを特徴とする、請求項1記載の半導体装置の絶縁膜形成方法。

【請求項3】 前記アルキル基はメチル基あるいはジメチル基あるいはトリメチル基であることを特徴とする、請求項2記載の半導体装置の絶縁膜形成方法。

【請求項4】 前記アルキル基はエチル基あるいはジエチル基あるいはトリエチル基であることを特徴とする、請求項2記載の半導体装置の絶縁膜形成方法。

【請求項5】 前記炭化水素基はビニル基であることを特徴とする、請求項1記載の半導体装置の絶縁膜形成方法。

【請求項6】 前記絶縁膜の形成時の温度の範囲は-10〜60℃、前記絶縁膜の形成時の圧力の範囲は400〜2000mTorr、前記シランのガス流量の範囲は0〜120sccm、前記炭化水素基と結合したシリコン原子を含むシラン系ガスのガス流量の範囲は0sccmより多く120sccm以下、前記過酸化水素水のガス流量の範囲は0.35〜0.85g/minであることを特徴とする、請求項1ないし5のいずれかに記載の半導体装置の絶縁膜形成方法。

【請求項7】 半導体基板と、前記半導体基板上に形成された多層の金属配線と、前記半導体基板上の前記多層の金属配線間に形成される層間絶縁膜とを備え、前記層間絶縁膜は炭化水素基と結合したシリコン原子を含むことを特徴とする、半導体装置。

【請求項8】 前記層間絶縁膜は請求項1ないし6のいずれかに記載の半導体装置の絶縁膜形成方法により形成されることを特徴とする、請求項7記載の半導体装置。

【請求項9】 半導体基板を準備する第1の工程と、前記半導体基板上に金属配線を形成する第2の工程と、前記半導体基板上の前記金属配線を覆う絶縁膜を形成する第3の工程とを備え、前記絶縁膜は請求項1ないし6のいずれかに記載の半導体装置の絶縁膜形成方法により形成されることを特徴とする、半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、半導体装置とその製造方法及びその絶縁膜形成方法に関し、特に、金属配線間を埋める層間絶縁膜の形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来の半導体装置における層間絶縁膜の模式的な製造工程を表す図を、図15〜図17に示す。

【0003】図15〜図17において、各参照符号は次のものを示す。1pは図示しない素子、絶縁層が形成されているシリコン基板、2pはアルミ配線、3pは下層のプラズマ酸化膜、4pはSiH<sub>4</sub>およびH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の混合ガスを用いてプラズマCVD法により形成されたシリコン酸化膜、5pは上層のプラズマ酸化膜、6pは、プラズマ酸化膜3p、シリコン酸化膜4p及びプラズマ酸化膜5pから構成される層間絶縁膜である。

【0004】次に、層間絶縁膜6pが形成される製造工程の詳細な説明を行う。

【0005】図15に示すように、シリコン基板1p上にアルミ配線2pを形成し、そのシリコン基板1p及びアルミ配線2pの表面を覆うようにして、下層であるプラズマ酸化膜3pを形成する。

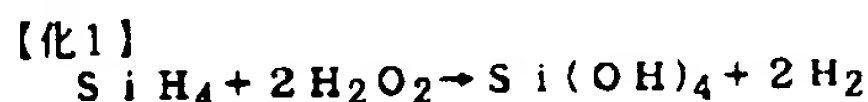
【0006】次に、図16に示すように、SiH<sub>4</sub>およびH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の混合ガスを用いてCVD法によりシリコン酸化膜4pを形成する。なお、シリコン酸化膜4pは、下層のプラズマ酸化膜3pを全体的に覆っている。

【0007】最後に、図17に示すように、上層のプラズマ酸化膜5pを、シリコン酸化膜4p全体を覆うように形成すると平坦な層間絶縁膜6pを有する半導体装置が得られる。

【0008】この場合のシリコン酸化膜4pは、以下の化学反応式により生成される。

【0009】まず、下記に示すSiH<sub>4</sub>がH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の酸化反応によりシラノール(Si(OH)<sub>4</sub>)を生成する。

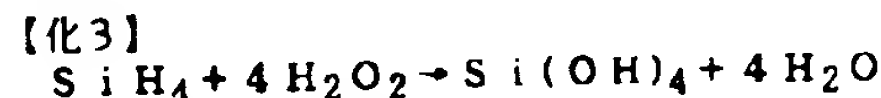
【0010】



【0011】



【0012】



【0013】次に、形成されたシラノールは、下記に示す加水分解あるいは熱エネルギーにより脱水重合反応が起きることで、シリコン酸化物(SiO<sub>2</sub>)を生成する。

【0014】



【0015】このような化学反応がシリコン基板1p上で起きた場合、シリコン酸化膜を形成することとなる。

【0016】この時、形成されたシリコン酸化膜4pの分子構造は、図18に示すように、Si-O結合、Si-OH結合のみより構成されている。また、Si原子同

上は、O原子を介して結合している。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】従来の半導体装置は上記のように構成されているので、次のような問題点を内包している。

【0018】即ち、上述した従来の技術を簡単に述べれば、半導体装置における層間絶縁膜は、シリコン化合物、たとえばシラン( $\text{SiH}_4$ )と過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )との混合ガスを用いてCVD (Chemical Vapor Deposition) 法によりシリコン酸化膜を形成していた。このシリコン酸化膜は、 $0.25\mu\text{m}$ 以下の極微細な配線間を埋め込むことが可能である。さらに、流動性に優れ、それにより自己平坦化作用を示すことから、従来から使用されていたSOG (Spin on glass) 法等に代わる次世代層間絶縁膜の平坦化手法として注目されている (NOVEL SELF-PLANARIZING CVD OXIDE FOR INTERLAYER DIELECTRIC APPLICATIONS (Technical digest of IEDM'94の117-120頁) 及び PLANARISATION FOR SUB-MICRON DEVICES UTILIZING A NEW CHEMISTRY (Proceedings of DUMIC conference '95の94-100頁) に記載)。

【0019】しかし、シラノール(化1~化3)から生成されたシリコン酸化膜(化4)の比誘電率は4.0~5.0である。近年のデバイスの微細化にともない、層間絶縁膜の寄生容量に起因した配線による信号遅延の問題が深刻になってきている。このため、半導体装置に形成される層間絶縁膜においては、その寄生容量を減らすことが重要課題となってきている。特に、金属配線間が $0.3\mu\text{m}$ 以下と微細になった金属配線間の寄生容量を減少させることが最重要課題である。そのためには、比誘電率の低減、埋め込み性及び平坦化特性が優れた層間絶縁膜が求められている。

【0020】この発明は、上記のような問題点を解消するためになされたものであり、シランとシラン系ガスと過酸化水素水の混合ガスあるいはシラン系ガスと過酸化水素水の混合ガスをCVD法によりシリコン酸化膜として成長させることで、優れた埋め込み性能、自己平坦化特性をも有し、さらには比誘電率が低下する半導体装置、その製造方法及びその絶縁膜形成方法を提供することを目的としている。

【0021】

【課題を解決するための手段】第1の発明に係る半導体装置の絶縁膜形成方法は、炭化水素基と結合したシリコン原子を含むシラン系ガスと過酸化水素水の混合ガスまたは前記炭化水素基と結合したシリコン原子を含むシラン系ガスとシランと過酸化水素水の混合ガスを用いて化学気相成長法により絶縁膜を形成する。

【0022】第2の発明に係る半導体装置の絶縁膜形成方法は、第1の発明の半導体装置の絶縁膜形成方法であって、前記炭化水素基はアルキル基であることを特徴としている。

【0023】第3の発明に係る半導体装置の絶縁膜形成方法は、第2の発明の半導体装置の絶縁膜形成方法であって、前記アルキル基はメチル基あるいはジメチル基あるいはトリメチル基であることを特徴としている。

【0024】第4の発明に係る半導体装置の絶縁膜形成方法は、第2の発明の半導体装置の絶縁膜形成方法であって、前記アルキル基はエチル基あるいはジエチル基あるいはトリエチル基であることを特徴としている。

【0025】第5の発明に係る半導体装置の絶縁膜形成方法は、第1の発明の半導体装置の絶縁膜形成方法であって、前記炭化水素基はビニル基であることを特徴としている。

【0026】第6の発明に係る半導体装置の絶縁膜形成方法は、第1の発明ないし第5の発明のいずれかに記載の半導体装置の絶縁膜形成方法であって、前記絶縁膜の形成時の温度の範囲は $-10\sim 60^\circ\text{C}$ 、前記絶縁膜の形成時の圧力の範囲は $400\sim 2000\text{mTorr}$ 、前記シランのガス流量の範囲は $0\sim 120\text{sccm}$ 、前記炭化水素基と結合したシリコン原子を含むシラン系ガスのガス流量の範囲は $0\text{sccm}$ より多く $120\text{sccm}$ 以下、前記過酸化水素水のガス流量の範囲は $0.35\sim 0.85\text{g/min}$ であることを特徴としている。

【0027】第7の発明の半導体装置は、半導体基板と、前記半導体基板上に形成された多層の金属配線と、前記半導体基板上の前記多層の金属配線間に形成される層間絶縁膜とを備え、前記層間絶縁膜は炭化水素基と結合したシリコン原子を含むことを特徴としている。

【0028】第8の発明の半導体装置は、第7の発明の半導体装置であって、前記層間絶縁膜は第1の発明ないし第6の発明のいずれかに記載の半導体装置の絶縁膜形成方法により形成されることを特徴としている。

【0029】第9の発明の半導体装置の製造方法は、半導体基板を準備する第1の工程と、前記半導体基板上に金属配線を形成する第2の工程と、前記半導体基板上の前記金属配線を覆う絶縁膜を形成する第3の工程とを備え、前記絶縁膜は第1の発明ないし第6の発明のいずれかに記載の半導体装置の絶縁膜形成方法により形成されることを特徴としている。

【0030】

40 【発明の実施の形態】

(実施の形態1) 以下、この発明の実施の形態1を図1~図5に基づき説明する。

【0031】図1~図3は、実施の形態1における半導体装置の製造工程を模式的に示す断面図である。図4は、実施の形態1におけるシリコン酸化膜の分子構造を模式的に示す図である。図5は、従来の技術のシリコン酸化膜と実施の形態1におけるシリコン酸化膜のそれぞれの比誘電率の測定の結果を表すグラフである。

【0032】先ず、図1においてシリコン基板1(半導体基板)上に、アルミ配線2(金属配線)が配置されて

いる。このシリコン基板1には、図示しない素子及び絶縁層が形成されている。シリコン基板1及びアルミ配線2の表面上には、下層のプラズマ酸化膜3が形成される。なお、このプラズマ酸化膜3は、プラズマCVD法によって形成されている。この時のプラズマ酸化膜3のプラズマCVD法による一般的な形成条件は、形成温度が300°C、圧力が750mTorr、高周波パワーが500W、原料ガスにSiH<sub>4</sub>と亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)を用いて形成を行っている。プラズマ酸化膜3の膜厚は、1000オングストロームである。この場合、原料ガスとしてTEOS(Tetraethoxysilane)と酸素を用い、プラズマCVD法により、一般的な形成条件として形成温度400°C、圧力5Torr、高周波パワーを500Wとしてプラズマ酸化膜3を形成してもよい。

【0033】次に、図1の製造工程の終了後は、図2に示すように、下層のプラズマ酸化膜3上に、炭化水素基と結合したシリコン原子を含むシラン系のガスの1種類\*



【0037】次に、形成されたSiCH<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>は、下記に示す加水分解あるいは熱エネルギーによる脱水縮合反応が起きることで、Si(CH<sub>3</sub>)O<sub>1.5</sub>が生成される(化6)。Si(OH)<sub>4</sub>も加水分解あるいは熱エネ



【0039】この上述した、SiCH<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>とSi(OH)<sub>4</sub>の中間体同士あるいはSi(CH<sub>3</sub>)O<sub>1.5</sub>とSiO<sub>2</sub>の最終生成物同士の反応により、図2に示すようなHMO膜4が形成される。

【0040】なお、このHMO膜4は従来の技術のSi(OH)<sub>4</sub>と同様に優れた流動性を持つため、極微細なアルミ配線間の埋め込みが可能となる。

【0041】最後に、図2の製造工程の終了後は、図3に示すように、シリコン酸化膜4上に、上層のプラズマ酸化膜5を形成することで、平坦な層間絶縁膜6が得られる。なお、このプラズマ酸化膜5の形成条件は、下層のプラズマ酸化膜3と同じ形成条件である。もし、異なる条件であったとしても、本発明の効果自体に影響を与えるものではない。

【0042】又、このプラズマ酸化膜5の上層には、図示しない2層目のアルミ配線が形成され、1層目の場合と同様にプラズマ酸化膜、シリコン酸化膜、プラズマ酸化膜が形成される。この時、2層目のアルミ配線間はシリコン酸化膜により完全に埋められて、平坦化を図ることが可能となる。加えて、下層のアルミ配線2と図示しない上層のアルミ配線を接続する接続孔が形成される。その後、必要に応じて図示しない3層目、4層目とアルミ配線が形成され、多層配線構造を有する半導体装置においてアルミ配線間がシリコン酸化膜により完全に埋められて、半導体装置の平坦化を図ることができる。

【0043】次に、上述したシリコン酸化膜4(HMO膜)の形成条件について述べる。

\*であるモノメチルシラン(SiH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)、シラン(SiH<sub>4</sub>)、過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)の混合ガスを用い、プラズマCVD法(化学気相成長法)によりシリコン酸化膜4(HMO:Hydrogen peroxide and Methylsilane based CVD Oxide)を形成する。このように、シリコン酸化膜4は、アルミ配線2を覆うように、アルミ配線2間を完全に埋めている。

【0034】このモノメチルシラン、シラン、過酸化水素水の混合ガスは以下に示すような化学反応を起こす。

【0035】まず、下記に示すSiH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の酸化反応によりSiCH<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>が生成される(化5)。同時に、従来の技術で示したSiH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>Oの化学反応によりSi(OH)<sub>4</sub>も生成される(化1、2、3)。

【0036】

【化5】

\*ルギーによる脱水縮合反応が起きることで、SiO<sub>2</sub>が生成される(化4)。

【0038】

【化6】

★【0044】本実施の形態1の形成方法としては、上述したシリコン酸化膜4の製造工程において、アルキルシラン(SiH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub>)ガスに過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)とシラン(SiH<sub>4</sub>)を添加する。本実施の形態1で用いたアルキルシランは、モノメチルシラン(SiH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)であり、形成条件は形成温度が-10~60(°C)、形成圧力が400~2000(mTorr)、SiH<sub>4</sub>のガス流量が0~120(sccm)、SiH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>のガス流量が0(sccm)より多く120(sccm)以下、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>のガス流量が0.35~0.85g/minで行うこととする。

【0045】この際、望ましくは、SiH<sub>4</sub>とSiH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>を合わせたガス流量は、120(sccm)である。つまり、例えば、SiH<sub>4</sub>を50(sccm)とした場合には、SiH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>は70(sccm)となる。またSiH<sub>4</sub>のガス流量を減少させた場合にはSiH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>のガス流量は増加することとなり、他方、SiH<sub>4</sub>のガス流量を増加させた場合にはSiH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>のガス流量は減少することとなる。この場合のSiH<sub>4</sub>及びSiH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>のガス流量の条件の下(SiH<sub>4</sub>及びSiH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>のガス流量が0(sccm)でない)では、図4に示すように、シリコン酸化膜はSi-O結合、Si-CH<sub>3</sub>結合、Si-OH結合の分子構造を有することとなる。なお、Si原子は、O原子を介して、シリコン酸化膜分子全体の骨格となるように結合する。

【0046】ここでシリコン酸化膜の分子構造について

★50 詳細に説明するならば、本実施の形態1のシリコン酸化



膜(図4)と従来の技術のシリコン酸化膜(図18)とを比較すると、従来の技術のシリコン酸化膜では存在しなかったSi-CH<sub>3</sub>結合がシリコン酸化膜の分子構造として存在している。これより、従来の技術でSi原子が存在していた場所は、Si原子が抜け、その跡にミクロな空間が存在するようになって、シリコン酸化膜全体の密度が低下することとなる。この結果、本実施の形態1のシリコン酸化膜は従来の技術に比べ、密度が低下することによって比誘電率が低下することとなる。

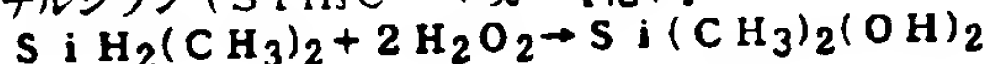
【0047】本実施の形態1の実験の結果である図5に示すように、従来の技術、本実施の形態1のそれぞれの比誘電率は、従来の技術によるシリコン酸化膜の比誘電率が4.5であるのに対し、本実施の形態1によるシリコン酸化膜は3.3~3.4である。

【0048】以上説明したように、本実施の形態1によるシリコン酸化膜の比誘電率は従来の技術のシリコン酸化膜に比べて、低誘電率化が可能となる。

【0049】このように、本実施の形態1の発明によるシリコン酸化膜は、モノメチルシランとシランと過酸化水素水との混合ガスを用い、あるいはモノメチルシランと過酸化水素水とを用いても結果的には同様な低誘電率化の効果を得ることができる。又、金属配線間の埋め込みを可能とし、優れた自己平坦化の特性をも保持している。

【0050】なお、本実施の形態1では、HMO膜4は下層のプラズマ酸化膜3上に形成したが、プラズマ酸化膜3を形成せずに直接アルミ配線2上に形成してもよい。

【0051】(実施の形態2)以上、実施の形態1ではアルキルシランとしてモノメチルシラン(SiH<sub>3</sub>C



【0058】次に、生成されたSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>が脱水縮合反応が起こることによって、Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が生成される(化8)。



【0060】又、シランも実施の形態1と同様に化学反応が起き、中間体Si(OH)<sub>4</sub>、最終生成物SiO<sub>2</sub>が生成される(化1、2、3、4)。中間体Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>及びSi(OH)<sub>4</sub>同士、あるいは最終生成物Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>及びSiO<sub>2</sub>同士の反応により、図3のシリコン酸化膜4が作成される。

【0061】他方、トリメチルシランは、下記に示す酸化反応(化9)、脱水縮合反応(化10)の化学反応が★



【0064】なお、ジメチルシラン、トリメチルシランから生成された図3のシリコン酸化膜4は、優れた流動性を保持しているため、極微細のアルミ配線間の埋め込みを可能としている。

【0065】ジメチルシランあるいはトリメチルシランに過酸化水素水とシランを添加した場合の本実施の形態☆50

\*H<sub>3</sub>)を使用した例を示したが、ジメチルシラン(SiH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)およびトリメチルシラン(SiH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)を用いても同様な効果を奏する。

【0052】以下、この発明の実施の形態2を、図に基づき説明を行う。

【0053】図6は、ジメチルシランを用いてシリコン酸化膜を形成した場合の分子構造を模式的に示す図である。図7は、トリメチルシランを用いてシリコン酸化膜を形成した場合の分子構造を模式的に示す図である。図8は、従来の技術のシリコン酸化膜と本実施の形態2のシリコン酸化膜との比誘電率を表すグラフである。

【0054】本実施の形態2のシリコン酸化膜は、実施の形態1のHMO膜4と同様に、図1~図3で示す製造方法で半導体装置の製造を行う。異なるのは、実施の形態1で使用した原料となるガスがモノメチルシランからジメチルシランあるいはトリメチルシランに変わったことのみである。本実施の形態2においてシリコン酸化膜を形成する条件(形成温度、形成圧力、ガス流量等)は、実施の形態1と全く同じ条件であり、プラズマCVD法により生成を行う。又、ジメチルシランあるいはトリメチルシランに過酸化水素水とシラン、あるいは過酸化水素水のみを添加して混合ガスの化学反応を起こさせ、シリコン酸化膜の生成を行う点も同じである。

【0055】以下、本実施の形態2の化学反応式を説明する。

【0056】本実施の形態2で用いるジメチルシランは、先ず下記に示す酸化反応が起こることによってSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>が生成される(化7)。

【0057】

\*【化7】

※【0059】

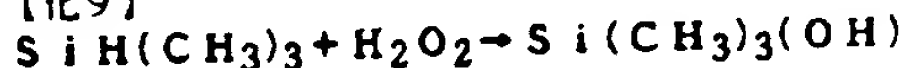
【化8】

★起きると共に、シランもまた酸化反応(化1、2、

3)、脱水縮合反応(化4)が起こることによって、図3のシリコン酸化膜4が作成される。

【0062】

【化9】



【0063】

【化10】

☆2のシリコン酸化膜の分子構造は、図6及び図7に示すように、Si-O結合、Si-OH結合及びSi-CH<sub>3</sub>結合から構成されている。Si原子の中にはSi原子1つ当たりCH<sub>3</sub>基が2つあるいは3つ結合しているものもある。このように、実施の形態1のHMO膜4(図4)と同様、従来の技術に比してSi原子が存在していた

場所は、Si原子が抜けている。このため、その抜けた跡には、空間が存在するようになり、シリコン酸化膜全体の密度が低下することとなる。その結果、本実施の形態2のシリコン酸化膜の分子内には実施の形態1のHMO膜と同様に、シリコン酸化膜の密度が低下することとなる。

【0066】このように、シリコン酸化膜の分子構造内の密度が低下することで、比誘電率の低下を図ることが可能となる。また、アルミ配線2間をシリコン酸化膜で埋めることができ優れた埋め込み特性を実現できる。また、優れた自己平坦化特性を実現することも可能となる。

【0067】本実施の形態2の実験の結果である図8に示すように、従来の技術のシリコン酸化膜、本実施の形態2のシリコン酸化膜のそれぞれの比誘電率は、従来の技術によるシリコン酸化膜の比誘電率4.5であるのに対し、本実施の形態2によるシリコン酸化膜は3.3〜3.4である。

【0068】以上説明したように、本実施の形態2によるシリコン酸化膜の比誘電率は従来の技術のシリコン酸化膜に比べて、比誘電率の低下を図ることが可能となる。

【0069】このように、本実施の形態2の発明によるシリコン酸化膜は、ジメチルシランまたはトリメチルシランとシランと過酸化水素水の混合ガス、あるいはジメチルシランまたはトリメチルシランと過酸化水素水との混合ガスを用いて低誘電率化の効果を得ることができ、また、金属配線間の埋め込みを可能とし、優れた自己平坦化の特性を保持することも可能である。

【0070】(実施の形態3)以上、実施の形態1、2ではメチル系シランを使用した、エチル系シランであるモノエチルシラン( $\text{SiH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$ )、ジエチルシラン( $\text{SiH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ )、トリエチルシラン( $\text{SiH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ )を用いても同様な効果を奏する。

【0071】以下、この発明の実施の形態3を、図に基づき説明する。

【0072】図9は、モノエチルシランを用いてシリコン酸化膜を形成した場合の分子構造を模式的に示す図である。図10は、ジエチルシランを用いてシリコン酸化膜を形成した場合の分子構造を模式的に示す図である。図11は、トリエチルシランを用いてシリコン酸化膜を形成した場合の分子構造を模式的に示す図である。図12は、従来の技術のシリコン酸化膜と本実施の形態3のシリコン酸化膜との比誘電率を表すグラフである。

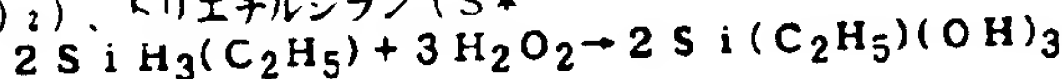
【0073】本実施の形態3のシリコン酸化膜は、実施の形態1のHMO膜4及び実施の形態2のシリコン酸化膜4と同様に、実施の形態1の図1〜図3で示す製造方法で半導体装置の製造を行う。異なる点は、原料としてメチル系シランを用いていたが、エチル系シランを使用している点である。又、本実施の形態3においてシリコン酸化膜を形成する条件(形成温度、形成圧力、ガス流量等)は、実施の形態1、2と全く同じ条件であり、プラズマCVD法により行う。モノエチルシラン、ジエチルシランあるいはトリエチルシランに過酸化水素水とシラン、あるいは過酸化水素水のみを添加した混合ガスの化学反応によりシリコン酸化膜を作成することも同じである。

【0074】以下、本実施の形態3の化学反応式を説明する。

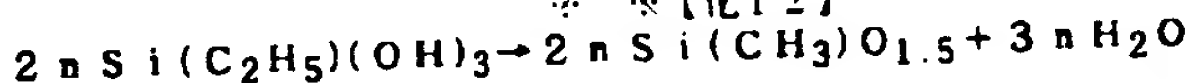
【0075】モノエチルシランは、下記に示す酸化反応(化11)、脱水重合反応(化12)の化学反応が起こることによって中間体 $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH})_3$ 、最終生成物 $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}_{1.5}$ が生成される。

【0076】

【化11】



※ 【化12】



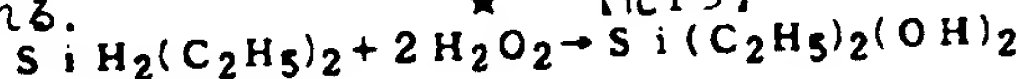
【0077】

【0078】一方、シランも化学反応(化1、2、3、4)が起こることによって中間体 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 、最終生成物 $\text{SiO}_2$ が生成される。この $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH})_3$ 、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ の中間体同士、あるいは $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{O}_{1.5}$ 、 $\text{SiO}_2$ の最終生成物同士の化学反応により図3のシリコン酸化膜4が作成される。

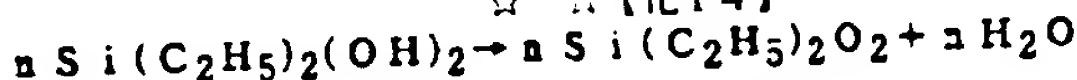
★【0079】又、ジエチルシランは、下記に示す酸化反応(化13)、脱水重合反応(化14)の化学反応、シランの化学反応(化1、2、3、4)が起こることによって図3のシリコン酸化膜4が形成される。

【0080】

【化13】



☆ ☆ 【化14】

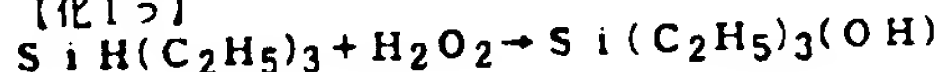


【0081】

【0082】なお、トリエチルシランについても同様に、下記に示す酸化反応(化15)、脱水重合反応(化16)の化学反応、シランの化学反応(化1、2、3、4)が起こることによって図3のシリコン酸化膜1が形成される。

◆【0083】

【化15】



【0084】

◆50 【化16】



【0085】このように、モノエチルシラン、ジエチルシラン、トリエチルシランから生成された図3のシリコン酸化膜4も、優れた流動性を保持しているため、極微細のアルミ配線間の埋め込みを可能としている。

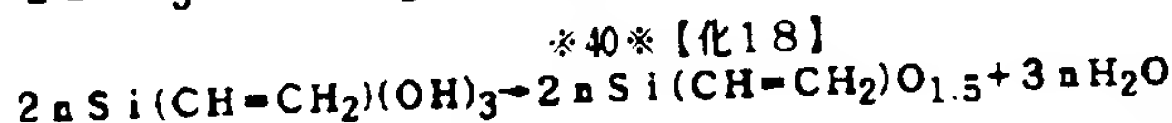
【0086】モノエチルシラン、ジエチルシランあるいはトリエチルシランに過酸化水素水とシランを添加した場合の本実施の形態3のシリコン酸化膜の分子構造は、図9、図10及び図11に示すように、Si-O結合、Si-OH結合及びSi-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>結合から構成されている。この時のSi原子は、実施の形態1のHMO膜4（図4）及び実施の形態2のシリコン酸化膜4（図6、図7）のSi原子と比較してシリコン酸化膜分子構造内に占める割合が少なくなっている。このため、分子構造内にさらにミクロの空間が存在するようになり、シリコン酸化膜全体の密度が低下することとなる。その結果、本実施の形態3のシリコン酸化膜4は、実施の形態1のHMO膜4あるいは実施の形態2のシリコン酸化膜4に比べて、密度が低下することとなる。勿論、従来の技術のシリコン酸化膜4p（図18）と比較しても密度が低下していることが、実施の形態1、2と合わせても理解できるであろう。

【0087】又、実施の形態1、2の実験結果から推測すると図12に示すように、従来の技術のシリコン酸化膜、本実施の形態3のシリコン酸化膜のそれぞれの比誘電率は、従来の技術によるシリコン酸化膜の比誘電率4.5であるのに対し、本実施の形態3によるシリコン酸化膜は3.0程度が見込まれ、より一層比誘電率の低下が図られるものと思われる。

【0088】以上説明したように、本実施の形態3によるシリコン酸化膜の比誘電率は従来の技術のシリコン酸化膜または実施の形態1、2のシリコン酸化膜に比べても、比誘電率の低下を図ることが可能となる。

【0089】このように、本実施の形態3の発明によるシリコン酸化膜は、モノエチルシラン、ジエチルシランまたはトリエチルシランとシランと過酸化水素水との混合ガス、あるいはモノエチルシラン、ジエチルシランまたはトリエチルシランと過酸化水素水との混合ガスを用\*

【0098】



【0099】一方、シランも化学反応（化1、2、3、4）が起きることで、中間体Si(OH)<sub>4</sub>、最終生成物SiO<sub>2</sub>が生成される。Si(CH=CH<sub>2</sub>)(OH)<sub>3</sub>、Si(OH)<sub>4</sub>の中間体同士、Si(CH=CH<sub>2</sub>)(OH)<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>の最終生成物同士の化学反応により図3のシリコン酸化膜4が形成される。

【0100】なお、ビニルシランから生成されたシリコン酸化膜4は、優れた流動性を有しているため、極微細なアルミ配線間の埋め込みを可能としている。

\*いて低誘電率化の効果を得ることができる。また、金属配線間の埋め込みを可能とし、優れた自己平坦化の特性を保持することも可能である。

【0090】（実施の形態4）以上、実施の形態1、

2、3ではアルキル系シランを使用していたが、ビニルシラン（SiH<sub>3</sub>(CH=CH<sub>2</sub>))を用いても同様に比誘電率低下の効果を奏する。

【0091】以下、この発明の実施の形態4を、図に基づき説明する。

【0092】図13は、ビニルシランを用いてシリコン酸化膜を形成した場合の分子構造を模式的に示す図である。図14は、従来の技術のシリコン酸化膜と本実施の形態4のシリコン酸化膜との比誘電率を表すグラフである。

【0093】なお、本実施の形態4のシリコン酸化膜は、実施の形態1のHMO膜4及び実施の形態2、3、4のシリコン酸化膜4と同様に、実施の形態1の図1～図3で示す製造方法により半導体装置の製造を行う。この場合の半導体装置の製造において異なる点は、実施の形態1、2、3では原料としてアルキルシランを用いていたが、ビニルシランに変わったことのみである。

【0094】又、本実施の形態4においてシリコン酸化膜を形成する条件（形成温度、形成圧力、ガス流量等）は、実施の形態1、2、3と同じ条件であり、プラズマCVD法を用いている。ビニルシランに過酸化水素水とシラン、あるいは過酸化水素水のみを添加した混合ガスの化学反応によりシリコン酸化膜を作成することも同じである。

【0095】以下、本実施の形態4の化学反応式を説明する。

【0096】ビニルシランは、下記に示す酸化反応（化17）、脱水重合反応（化18）の化学反応が起きることで、中間体Si(CH=CH<sub>2</sub>)(OH)<sub>3</sub>、最終生成物Si(CH=CH<sub>2</sub>)(OH)<sub>3</sub>が生成される。

【0097】

【化17】

★【0101】ビニルシランに過酸化水素水とシランを添加した場合の本実施の形態4のシリコン酸化膜4の分子構造は、図13に示すように、Si-O結合、Si-OH結合及びSi-(CH=CH<sub>2</sub>)結合から構成されている。この時のSi原子は、実施の形態1のHMO膜4（図4）及び実施の形態2、3のシリコン酸化膜（図4、図6、図7、図9、図10、図11）のSi原子と比較してシリコン酸化膜分子構造内に占める割合が少なくなっている。このため、分子構造内にさらにミクロな

★50



13

空間が存在するようになり、シリコン酸化膜全体の密度が低下することとなる。その結果、本実施の形態4のシリコン酸化膜は実施の形態1のHMO膜及び実施の形態2、3のシリコン酸化膜に比べて、密度が低下することとなる。勿論、従来の技術のシリコン酸化膜4p(図18)と比較しても密度が低下していることが理解できるであろう。

【0102】このように、シリコン酸化膜の分子構造内の密度が低下することで、比誘電率の低下を図ることが可能となる。また、アルミ配線2間を本実施の形態4のシリコン酸化膜4で埋めることができ、優れた自己平坦化特性を実現することが可能となる。

【0103】本実施の形態4の実験結果である図14に示すように、従来の技術のシリコン酸化膜、本実施の形態4のシリコン酸化膜のそれぞれの比誘電率は、従来の技術によるシリコン酸化膜の比誘電率4.5であるのに対し、本実施の形態4によるシリコン酸化膜は2.7であり、さらにより一層比誘電率の低下が図られている。

【0104】以上説明したように、本実施の形態4によるシリコン酸化膜の比誘電率は従来の技術のシリコン酸化膜または実施の形態1のHMO膜、実施の形態2、3のシリコン酸化膜に比べて、比誘電率の低下を図ることが可能となる。

【0105】このように、本実施の形態4の発明によるシリコン酸化膜は、ビニルシランとシランと過酸化水素水との混合ガス、あるいはビニルシランと過酸化水素水との混合ガスを用いて低誘電率化の効果を得ることができる。また、金属配線間の埋め込みを可能とし、優れた自己平坦化の特性を保持することも可能である。

【0106】

【発明の効果】請求項1記載の発明によれば、炭化水素基と結合したシリコン原子を含むシラン系ガスとシランと過酸化水素水の混合ガスあるいは炭化水素基と結合したシリコン原子を含むシラン系ガスと過酸化水素水の混合ガスを用いて化学気相成長法により絶縁膜を形成することで、誘電率が低く、かつ埋め込み特性がよく自己平坦化特性の優れたシリコン酸化膜の形成方法を提供できるという効果がある。

【0107】請求項2記載の発明によれば、炭化水素基をアルキル基とすることで、アルキル基と結合したシラン系ガスを用いた化学気相成長方法でも、誘電率が低く、かつ埋め込み特性がよく、自己平坦化特性の優れた絶縁膜の形成方法を提供できるという効果がある。

【0108】請求項3記載の発明によれば、アルキル基をメチル基、ジメチル基あるいはトリメチル基とすることで、メチル基、ジメチル基あるいはトリメチル基と結合したシラン系ガスを用いた化学気相成長方法でも、誘電率が低く、かつ埋め込み特性がよく自己平坦化特性の優れた絶縁膜の形成方法を提供できるという効果がある。

14

【0109】請求項4記載の発明によれば、アルキル基をエチル基あるいはジエチル基あるいはトリエチル基とすることで、エチル基あるいはジエチル基あるいはトリエチル基と結合したシラン系ガスを用いた化学気相成長方法でも、誘電率が低く、かつ埋め込み特性がよく自己平坦化特性の優れた絶縁膜の形成方法を提供できるという効果がある。

【0110】請求項5記載の発明によれば、炭化水素基をビニル基とすることで、ビニル基と結合したシラン系ガスを用いた化学気相成長方法でも、誘電率が低く、かつ埋め込み特性がよく自己平坦化特性の優れた絶縁膜の形成方法を提供できるという効果がある。

【0111】請求項6記載の発明によれば、絶縁膜形成時の温度の範囲を $-10\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、絶縁膜形成時の圧力の範囲を $400\sim 2000\text{mTorr}$ 、シランのガス流量の範囲を $0\sim 120\text{sccm}$ 、炭化水素基と結合したシリコン原子を含むシラン系ガスのガス流量の範囲を $0\text{sccm}$ より多く $120\text{sccm}$ 以下、過酸化水素水のガス流量の範囲を $0.35\sim 0.85\text{g/min}$ とすることで、誘電率が低く、かつ埋め込み特性がよく自己平坦化特性の優れた絶縁膜の形成方法を提供できるという効果がある。

【0112】請求項7記載の発明によれば、半導体基板と、半導体基板上に形成された多層の金属配線と、半導体基板上に多層の金属配線間に形成される層間絶縁膜を備え、層間絶縁膜を炭化水素基と結合したシリコン原子を含むことで、層間絶縁膜内に空間ができるので、誘電率が低く、かつ金属配線間の埋め込み特性がよく自己平坦化特性の優れた絶縁膜を有する半導体装置を提供できるという効果がある。

【0113】請求項8記載の発明によれば、層間絶縁膜を請求項1ないし6のいずれかに記載の半導体装置の絶縁膜形成方法により形成することで、誘電率が低く、かつ金属配線間の埋め込み特性がよく自己平坦化特性の優れた絶縁膜を有する半導体装置を提供できるという効果がある。

【0114】請求項9記載の発明によれば、半導体基板を準備する第1の工程と、半導体基板上に金属配線を形成する第2の工程と、半導体基板上の金属配線を覆う絶縁膜を形成する第3の工程とを備え、絶縁膜を請求項1ないし6のいずれかに記載の半導体装置の絶縁膜形成方法により形成することで、誘電率が低く、かつ金属配線間の埋め込み特性がよく自己平坦化特性の優れた絶縁膜を有する半導体装置の製造方法を提供できるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の実施の形態1～3による層間絶縁膜の製造工程を模式的に示す断面図である。

【図2】 この発明の実施の形態1～3による層間絶縁膜の製造工程を模式的に示す断面図である。

15

【図3】 この発明の実施の形態1～3による層間絶縁膜の製造工程を模式的に示す断面図である。

【図4】 この発明の実施の形態1によるシリコン酸化膜の分子構造を模式的に示した図である。

【図5】 この発明の実施の形態1によるシリコン酸化膜の比誘電率、及び従来の技術のシリコン酸化膜の比誘電率の測定結果を示したグラフである。

【図6】 この発明の実施の形態2によるシリコン酸化膜の分子構造を模式的に示した図である。

【図7】 この発明の実施の形態2によるシリコン酸化膜の分子構造を模式的に示した図である。

【図8】 この発明の実施の形態2によるシリコン酸化膜の比誘電率、及び従来の技術のシリコン酸化膜の比誘電率の測定結果を示したグラフである。

【図9】 この発明の実施の形態3によるシリコン酸化膜の分子構造を模式的に示した図である。

【図10】 この発明の実施の形態3によるシリコン酸化膜の分子構造を模式的に示した図である。

【図11】 この発明の実施の形態3によるシリコン酸化膜の分子構造を模式的に示した図である。

16

【図12】 この発明の実施の形態3によるシリコン酸化膜の比誘電率の見込み値、及び従来の技術のシリコン酸化膜の比誘電率の測定結果を示したグラフである。

【図13】 この発明の実施の形態4によるシリコン酸化膜の分子構造を模式的に示した図である。

【図14】 この発明の実施の形態4によるシリコン酸化膜の比誘電率、及び従来の技術のシリコン酸化膜の比誘電率の測定結果を示したグラフである。

【図15】 従来の層間絶縁膜の製造工程を模式的に示す断面図である。

【図16】 従来の層間絶縁膜の製造工程を模式的に示す断面図である。

【図17】 従来の層間絶縁膜の製造工程を模式的に示す断面図である。

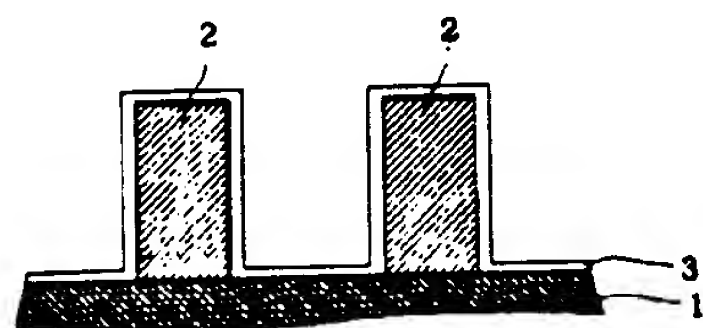
【図18】 従来のシリコン酸化膜の分子構造を模式的に示した図である。

【符号の説明】

1 シリコン基板、2 アルミ配線、3、5 プラズマ酸化膜、4 シリコン酸化膜、6 層間絶縁膜。

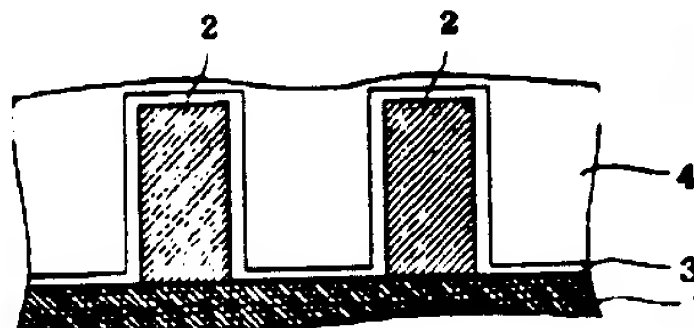
20

【図1】



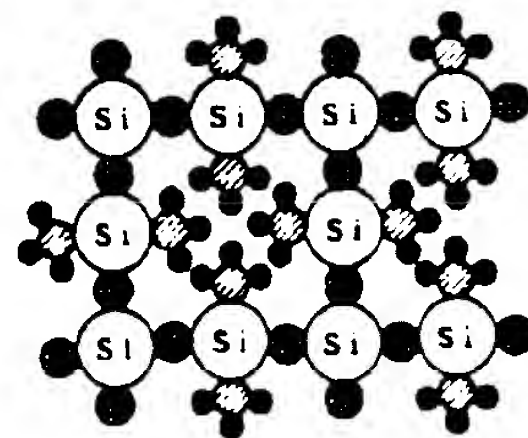
1 : シリコン基板  
2 : アルミ配線  
3 : プラズマ酸化膜

【図2】

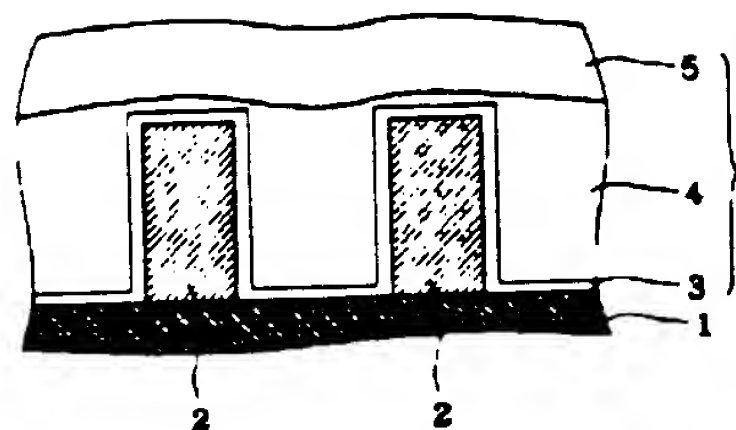


4 : シリコン酸化膜(HMO膜)

【図6】

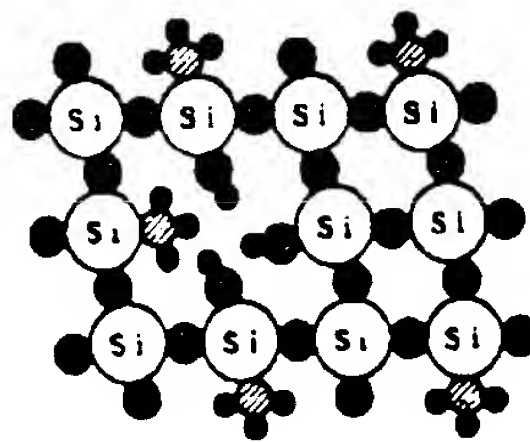


【図3】



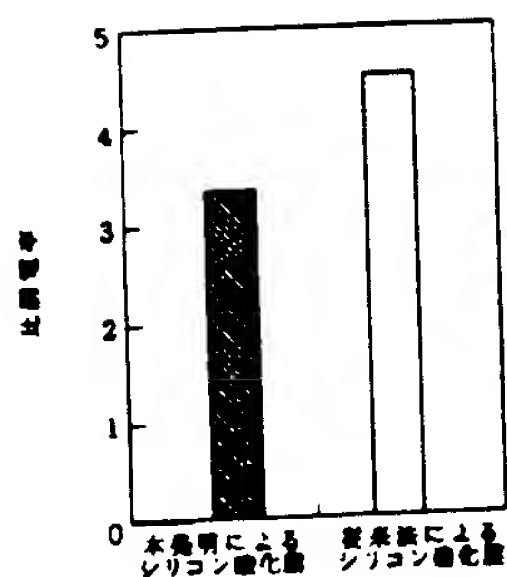
5 : プラズマ酸化膜  
6 : 層間絶縁膜

【図4】

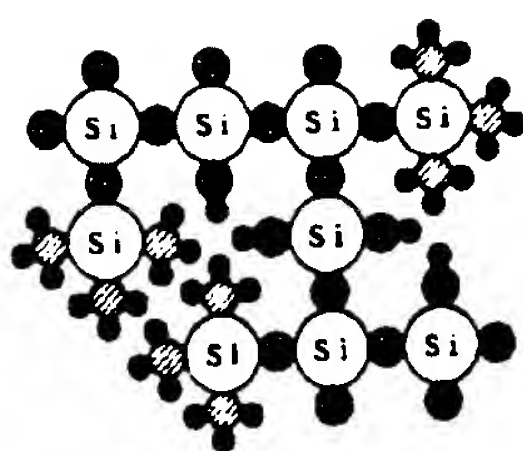


● : C  
● : O  
● : H

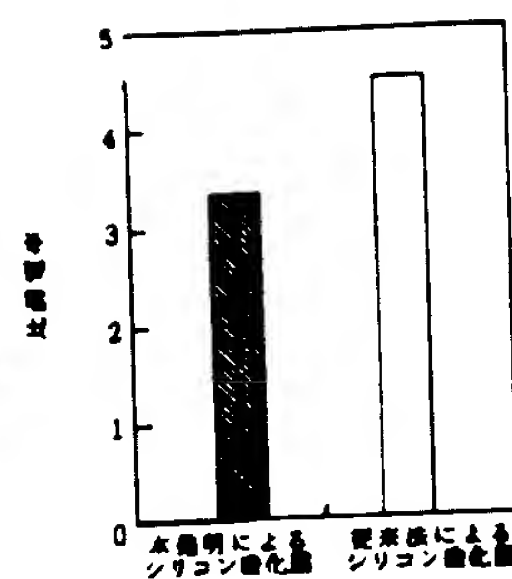
【図5】



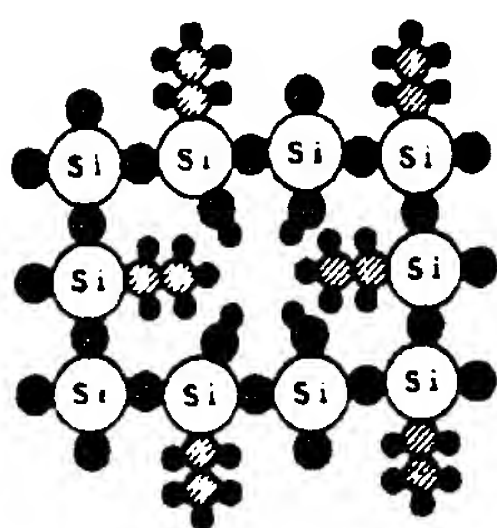
【図7】



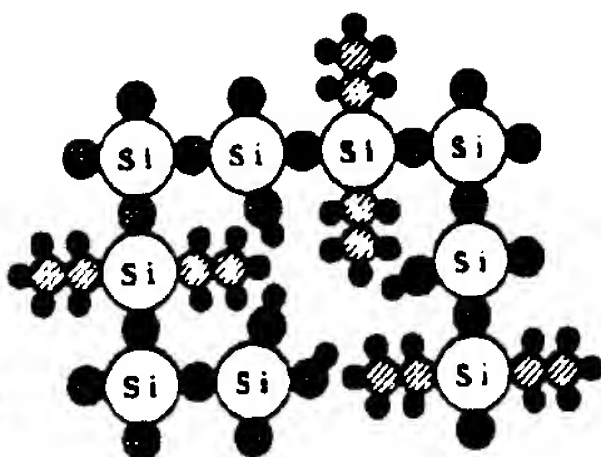
【図8】



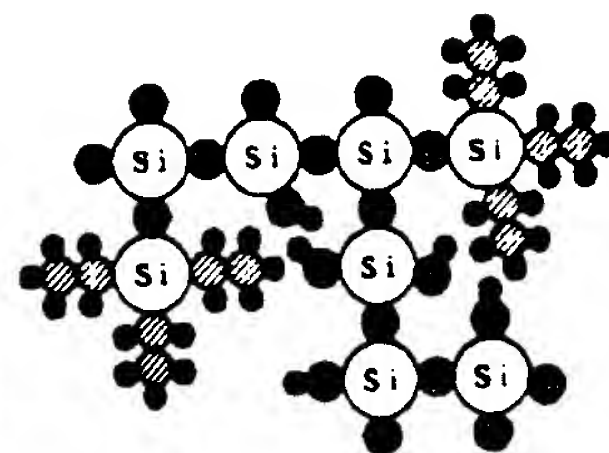
【図9】



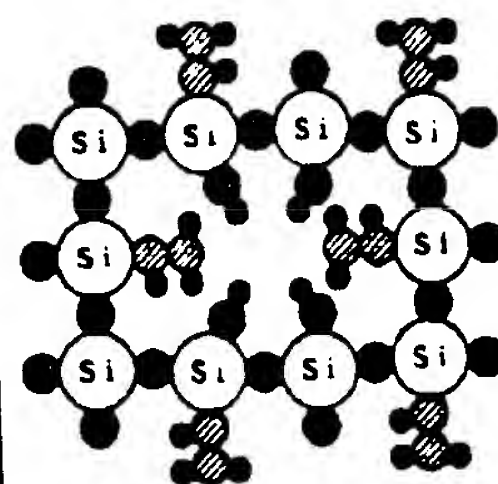
【図10】



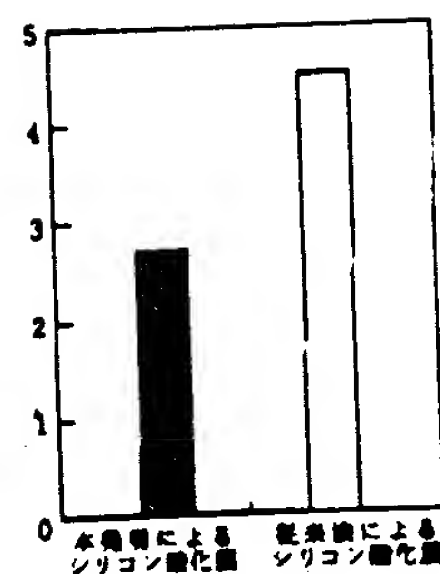
【図11】



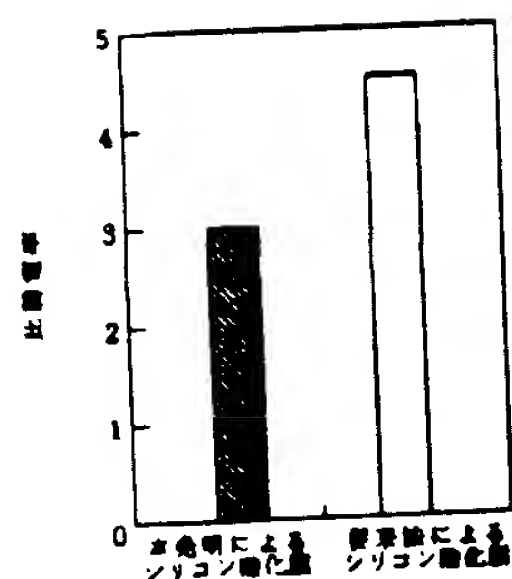
【図13】



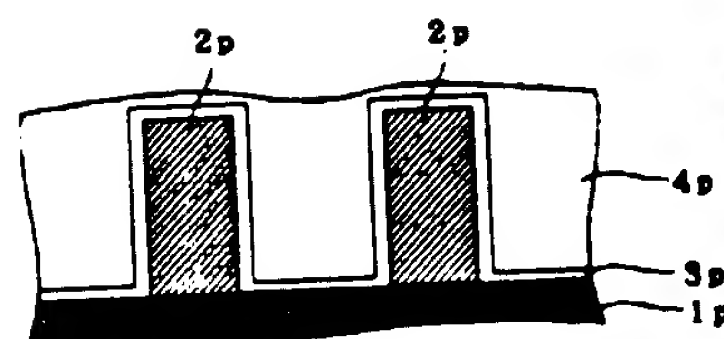
【図14】



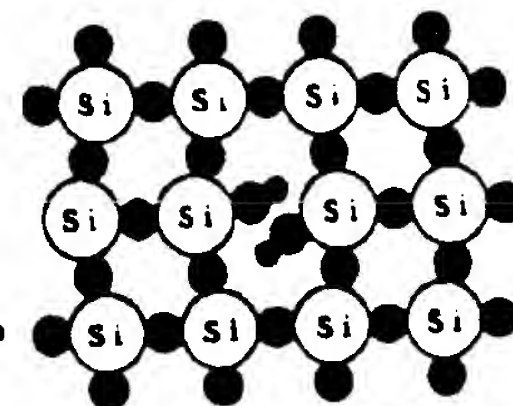
【図12】



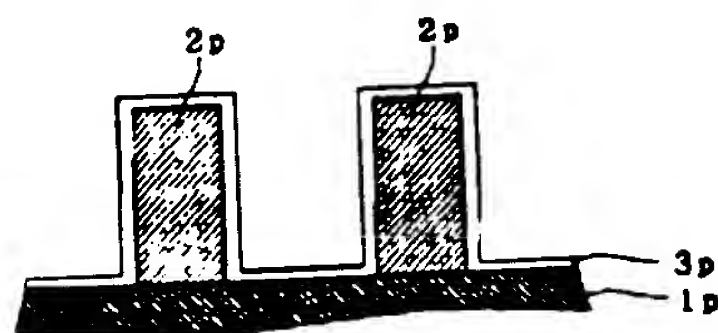
【図16】



【図18】



【図15】



【図17】

